

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平5-273753

(43)【公開日】

平成5年(1993)10月22日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5- 273753

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 22\*

## Public Availability

(43)【公開日】

平成5年(1993)10月22日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 22\*

## Technical

(54)【発明の名称】

感光性組成物及びプロセス

(51)【国際特許分類第5版】

G03F 7/038

C08G 59/18 NLE 8416-4J

59/62 NJS 8416-4J

C08L 61/10 LNB 8215-4J

61/28 LNS 8215-4J

G03F 7/004 503

7/029

H05K 3/28 D 7511-4E

【請求項の数】

38

【全頁数】

11

(54) [Title of Invention]

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND PROCESS

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

G03F 7/038

C08G 59/18 NLE 8416-4J

59/62 NJS 8416-4J

C08L 61/10 LNB 8215-4J

61/28 LNS 8215-4J

G03F 7/004 503

7/029

H05K 3/28 D 7511-41-

[Number of Claims]

38

[Number of Pages in Document]

11

## Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平4-82853

(22)【出願日】

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4- 82853

(22) [Application Date]

平成4年(1992)3月4日

1992 (1992) March 4\*

## Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

663604

663604

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

1991年3月4日

1991 March 4\*

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

米国(US)

United States (U.S. Patent )

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

829371

829371

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

1992年2月3日

1992 February 3 days

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

米国(US)

United States (U.S. Patent )

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

591142895

591142895

【氏名又は名称】

[Name]

シツプリー・カンパニー・インコーポレイテッド

[SHITSUPURII] \* [KANPANII] \*INCORPORATED

【住所又は居所】

[Address]

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02162、ニュートン、ワシントン・ストリート・2300

United States of America , [masachiyuusetsutsu] \*02162, [niyuuton] , Washington \*street \*2300

## Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

ジョージ・アール・イー・ダニエルズ

George \*are \*E \* [danieruzu]

【住所又は居所】

[Address]

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02166、マツタパン、ホリングスワース・ストリート・90

United States of America , [masachiyuusetsutsu] \*02166, [matsutapan] , [horingusuwaasu] \*street \*90

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

マイケル・ジェイ・オデイ

Michael \*J. \* [odei]

【住所又は居所】

[Address]

アメリカ合衆国、フロリダ・34607、スプリングヒル

United States of America , Florida \*34607, spring hill ,

ル、スタグホーン・ドライブ・7308

(72)【発明者】

【氏名】

ケビン・ジエイ・チーザム

【住所又は居所】

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01527、ミルベリー、ヘイワード・グレン・ドライブ・6

(72)【発明者】

【氏名】

ステイーバン・エス・ロドリゲス

【住所又は居所】

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02553、モニュメント・ビーチ、フレンドシップ・レーン・11

#### Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

川口 義雄（外3名）

#### Abstract

(57)【要約】

(修正有)

【構成】

バインダー及び硬化系を含む水性現像可能な光画像形成性組成物であって、バインダーは、フェノール樹脂と、エポキシ基、ビニルエーテル基、及び、エポキシ基とビニルエーテル基の混合からなるグループから選択される少なくとも 2 つの反応性官能基を有する化合物との混合物とを含み、硬化系は、硬化触媒を生成できる光活性化化合物を含み、前記フェノール樹脂は前記組成物の非露光部分をアルカリ可溶性にするのに十分な量存在し、前記反応性官能基を有する化合物は前記組成物を硬化させることが可能な量存在し前記硬化系は、活性化放射線にさらされた際に該バインダーの成分を硬化させることが可能な量存在する。

【効果】

プリント回路板の製造における高分解能はんだマスクとして使用される水性現像可能な感光性

[sutaguhoon] \*drive \*7308

(72) [Inventor]

[Name]

Kevin \*J. \* [chiizamu]

[Address]

United States of America , [masachiyuusetsutsu] \*01527, mill berry , Hayward \*grain \*drive \*6

(72) [Inventor]

[Name]

[suteiiban] \*S. \* [rodorigesu]

[Address]

United States of America , [masachiyuusetsutsu] \*02553, [moniyumento] \*Beach , [furendoshitsupu] \*lane \*11

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Kawaguchi Yoshio (3 others )

(57) [Abstract]

(There is an amendment. )

[Constitution]

With water-based developing possible optical image forming property composition which includes binder and the curing system , as for binder , including blend of phenolic resin and the epoxy group , vinyl ether group , and epoxy group and compound which at least possesses 2 it is selected from group which consists of mixture of vinyl ether group reactive functional group , as for curing system , including photoactive compound which can form curing catalyst , Aforementioned phenolic resin sufficient amount exists in order to designate the unexposed part of aforementioned composition as alkali solubility , compound which possesses aforementioned reactive functional group exists quantity whose it is possible to harden aforementioned composition , and aforementioned curing system exists quantity whose it is possible to harden component of said binder occasion where it was exposed to activated radiation .

[Effect(s)]

It is useful in water-based developing possible photosensitive composition which is used as high resolution solder mask

組成物に有用である。

## Claims

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

バインダー及び前記バインダーの成分のための硬化系を含む水性現像可能な光画像形成性組成物であって、前記バインダーは、フェノール樹脂と、エポキシ基、ビニルエーテル基、及び、エポキシ基とビニルエーテル基の混合から成るグループから選択される少なくとも 2 つの反応性官能基を有する化合物との混合物を含み、前記硬化系は、該バインダーの成分のための硬化触媒を生成できる光活性化化合物を含み、前記フェノール樹脂は前記組成物の非露光部分をアルカリ可溶性にするのに十分な量存在し、前記反応性官能基を有する化合物は前記組成物を硬化させることが可能な量存在し、前記硬化系は、活性化放射線にさらされた際に該バインダーの成分を硬化させることが可能な量存在する該組成物。

#### 【請求項 2】

硬化系が、フェノール樹脂のための架橋剤と組み合わせて、光活性化化合物を含む請求項 1 に記載の組成物。

#### 【請求項 3】

光活性化化合物が光酸発生剤である請求項 2 に記載の組成物。

#### 【請求項 4】

硬化系が光酸発生剤であり、フェノール架橋剤がホルムアルデヒドとメラミンの反応生成物である請求項 2 に記載の組成物。

#### 【請求項 5】

官能基反応性化合物がエポキシ化合物である請求項 4 に記載の組成物。

#### 【請求項 6】

introducing printed circuit board .

### [Claim(s)]

#### [Claim 1]

With water-based developing possible optical image forming property composition which includes curing system for the component of binder and aforementioned binder , as for the aforementioned binder , including blend of phenolic resin and epoxy group , vinyl ether group , and epoxy group and compound which at least possesses 2 it is selected from group which consists of mixture of vinyl ether group reactive functional group , As for aforementioned curing system , including photoactive compound which can form curing catalyst for component of said binder , Aforementioned phenolic resin sufficient amount existed in order to designate the unexposed part of aforementioned composition as alkali solubility , quantity whose it is possible to harden component of said binder occasion where the compound which possesses aforementioned reactive functional group existed , quantity whose it is possible to harden aforementioned composition , as for the aforementioned curing system , was exposed to activated radiation said composition . which exists

#### [Claim 2]

curing system , composition . which is stated in Claim 1 which includes the photoactive compound combining with crosslinking agent for phenolic resin

#### [Claim 3]

composition . which is stated in Claim 2 where photoactive compound is photo acid generator

#### [Claim 4]

curing system being photo acid generator , composition . which is stated in Claim 2 where phenol crosslinking agent is reaction product of formaldehyde and melamine

#### [Claim 5]

composition . which is stated in Claim 4 where functional group reactive compound is epoxy compound

#### [Claim 6]

フェノール樹脂 25~65 重量部			
[fenooru ] tree jp11 25~65 weight parts by weight			
エポキシ化合物	15~50 重量部		
epoxy compound	15 - 50 weight parts by weight		

メラミン樹脂	5～35 重量部		
melamine resin	5 - 35 weight sections		
光酸発生剤	1～15 重量部		
photo acid generator	1 - 15 weight sections		
の量で前記成分が	存在する請求項5に	記載の	組成物。
At quantity aforementioned component	In Claim 5 which exists	It stated	composition .

【請求項 7】

[Claim 7]

フェノール樹脂 40～50 重量部			
[fenooru ] tree jp11 40~50 weight parts by weight			
エポキシ化合物	25～35 重量部		
epoxy compound	25 - 35 weight parts by weight		
メラミン樹脂	1～20 重量部		
melamine resin	1 - 20 weight sections		
光酸発生剤	2～10 重量部		
photo acid generator	2 - 10 weight sections		
の量で前記成分が	存在する請求項5に	記載の	組成物。
At quantity aforementioned component	In Claim 5 which exists	It stated	composition .

【請求項 8】

[Claim 8]

前記フェノール樹脂がポリビニルフェノールである請求項 5 に記載の組成物。

composition . which is stated in Claim 5 where aforementioned phenolic resin is poly vinyl phenol

【請求項 9】

[Claim 9]

前記ポリビニルフェノールがポリ-(p-ビニルフェノール)である請求項 8 に記載の組成物。

composition . which is stated in Claim 8 where aforementioned poly vinyl phenol is poly (p- vinyl phenol )

【請求項 10】

[Claim 10]

前記フェノール樹脂がノボラック樹脂である請求項 5 に記載の組成物。

composition . which is stated in Claim 5 where aforementioned phenolic resin is novolak resin

【請求項 11】

[Claim 11]

前記メラミンとホルムアルデヒドの反応生成物が部分的又は完全にアルキル化されたメラミン

Aforementioned melamine and reaction product of formaldehyde in partial or complete the alkylation composition . which is stated in Claim 5 which is a melamine

樹脂である請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記メラミン樹脂がアルコキシメチルメラミンである請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記メラミン反応物がヘキサメトキシメチルメラミンである請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記光活性化化合物がオニウム化合物である請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記オニウム化合物がスルホニウム化合物である請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

溶媒中に溶解された請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 17】

溶液中の固体の濃度が前記組成物全体の約 10~50 重量%である請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

乾燥フィルムの形の請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 19】

フェノール樹脂、エポキシ樹脂、オニウム塩、及び、ホルムアルデヒドとメラミンの反応生成物の混合物を含む水性現像可能な光画像形成組成物であって、前記成分が

resin which is done

[Claim 12]

composition . which is stated in Claim 11 where aforementioned melamine resin is alkoxymethyl melamine

[Claim 13]

composition . which is stated in Claim 11 where aforementioned melamine reaction product is hexamethoxy methyl melamine

[Claim 14]

composition . which is stated in Claim 5 where aforementioned photoactive compound is onium compound

[Claim 15]

composition . which is stated in Claim 14 where aforementioned onium compound is sulfonium compound

[Claim 16]

composition . which is stated in Claim 2 which is melted in solvent

[Claim 17]

composition . which is stated in Claim 16 where concentration of solid in solution is approximately 10 - 50 weight % of aforementioned composition entirety

[Claim 18]

composition . which is stated in Claim 2 of shape of dried film

[Claim 19]

With water-based developing possible optical image formation composition which includes blend of the reaction product of phenolic resin , epoxy resin , onium salt , and formaldehyde and melamine , aforementioned component

フェノール樹脂 25~65 重量部

phenolic resin 25~65parts by weight

エポキシ樹脂 15~50 重量部

epoxy resin 15~50parts by weight

メラミン樹脂 5~35 重量部

melamine resin 5~35parts by weight

オニウム塩 1~15 重量部

onium salt 1~15parts by weight	
の量で存在する該組成物。	
said composition . which exists at quantity	

【請求項 20】

[Claim 20]

前記成分が	
Aforementioned component component	
フェノール樹脂	40~50 重量部
phenolic resin	40 - 50 weight sections
エポキシ樹脂	25~35 重量部
epoxy resin	25 - 35 weight sections
メラミン樹脂	1~20 重量部
melamine resin	1 - 20 weight sections
オニウム塩	2~10 重量部
onium salt	2 - 10 weight sections
の量で存在する請	項 19 に記載の組成物。
Receiving which exists at quantity	composition . which is stated in Claim 1 9

【請求項 21】

[Claim 21]

前記フェノール樹脂がポリビニルフェノールである請求項 19 に記載の組成物。

composition . which is stated in Claim 19 where  
aforementioned phenolic resin is poly vinyl phenol

【請求項 22】

[Claim 22]

前記フェノール樹脂がノボラック樹脂である請求項 19 に記載の組成物。

composition . which is stated in Claim 19 where  
aforementioned phenolic resin is novolak resin

【請求項 23】

[Claim 23]

前記メラミン樹脂がアルコキシメチルメラミンである請求項 19 に記載の組成物。

composition . which is stated in Claim 19 where  
aforementioned melamine resin is alkoxymethyl melamine

【請求項 24】

[Claim 24]

前記メラミン樹脂がヘキサメトキシメチルメラミンである請求項 23 に記載の組成物。

composition . which is stated in Claim 23 where  
aforementioned melamine resin is hexamethoxy methyl  
melamine

## 【請求項 25】

前記オニウム化合物がスルホニウム化合物である請求項 19 に記載の組成物。

## 【請求項 26】

溶媒中に溶解された請求項 19 に記載の組成物。

## 【請求項 27】

乾燥フィルムの形の請求項 19 に記載の組成物。

## 【請求項 28】

プリント回路板の導体線上の請求項 19 に記載の組成物。

## 【請求項 29】

基材上に画像形成された塗膜を形成する方法であって、a. バインダー及び前記バインダーの成分のための硬化系を含む組成物であって、前記バインダーは、フェノール樹脂と、エポキシ基、ビニル基、及び、エポキシ基とビニル基の混合から成るグループから選択される少なくとも一つの反応性官能基を有する化合物との混合物を含み、前記硬化系は、該バインダーの成分のための硬化触媒を生成できる光活性化化合物を含む該組成物を前記基材上に塗布し、

b. 前記被覆の少なくとも一部分を活性化放射線にさらして、前記コーティングの露光部分に前記硬化触媒を生成させ、

c. 前記被覆の前記露光部分を、同部分を加熱することによって硬化させ、

d. 前記被覆を水性現像剤と接触させることにより現像する

ことから成る該方法。

## 【請求項 30】

前記フェノール樹脂がノボラック樹脂及びポリビニルフェノールから成るグループから選択され、前記反応性官能基を有する化合物がエポキシ樹脂であり、前記硬化系がオニウム塩及びフェノール樹脂のための酸活性化架橋剤であり、これらの成分の各々が

## [Claim 25]

composition . which is stated in Claim 19 where aforementioned onium compound is sulfonium compound

## [Claim 26]

composition . which is stated in Claim 19 which is melted in solvent

## [Claim 27]

composition . which is stated in Claim 19 of shape of dried film

## [Claim 28]

composition . which is stated in Claim 19 on conducting wire of printed circuit board

## [Claim 29]

With method which forms coating which image formation makes on the substrate , with composition which includes curing system for component of the a. binder and aforementioned binder , as for aforementioned binder , including blend of phenolic resin and epoxy group , vinyl group , and epoxy group and the compound which possesses reactive functional group of at least one which is selected from group which consists of mixture of vinyl group , said composition which includes photoactive compound which can form curing catalyst for the component of said binder application it makes aforementioned curing system , on the aforementioned substrate ,

b. aforementioned sheath exposing portion to activated radiation at least, forming aforementioned curing catalyst in exposed part of the aforementioned coating ,

Hardening aforementioned exposed part of c. aforementioned sheath , by fact that same portion is heated,

d. aforementioned sheath is developed by contacting with the water-based developing agent

said method . which consists of thing

## [Claim 30]

compound which is selected from group where aforementioned phenolic resin consists of novolak resin and poly vinyl phenol , possesses the aforementioned reactive functional group being epoxy resin , aforementioned curing system with acid activated crosslinking agent for onium salt and phenolic resin , each of these component

フェノール樹脂		25~65 重量部	
phenolic resin		25 - 65 weight parts by weight	



エポキシ樹脂		15～50 重量部	
epoxy resin		15 - 50 weight parts by weight	
架橋剤		5～35 重量部	
crosslinking agent		5 - 35 weight sections	
オニウム塩		1～15 重量部	
onium salt		1 - 15 weight sections	
の濃度で存在す	請	項 29 に記載の方	法。
It exists with concentration	Receiving	One which is stated in Claim 2 9	Law.

【請求項 31】

[Claim 31]

前記成分が			
Aforementioned component component			
フェノール樹脂		40～50 重量部	
phenolic resin		40 - 50 weight sections	
エポキシ樹脂		25～35 重量部	
epoxy resin		25 - 35 weight sections	
架橋剤		1～20 重量部	
crosslinking agent		1 - 20 weight sections	
オニウム塩		2～10 重量部	
onium salt		2 - 10 weight sections	
の量で存在する請		項 30 に記載の方法。	
Receiving which exists at quantity		method . which is stated in section 30	

【請求項 32】

[Claim 32]

前記架橋剤がメラミン樹脂である請求項 30 に記載の方法。

method . which is stated in Claim 3 0 where aforementioned crosslinking agent is melamine resin

【請求項 33】

[Claim 33]

前記メラミン樹脂がヘキサメトキシメチルメラミンである請求項 32 に記載の方法。

method . which is stated in Claim 3 2 where aforementioned melamine resin is hexamethoxy methyl melamine

## 【請求項 34】

前記オニウム化合物がスルホニウム化合物である請求項 30 に記載の方法。

## 【請求項 35】

前記組成物が液体塗料組成物として塗布され、溶液中の固体濃度が前記組成物全体の約 10~50 重量%である請求項 30 に記載の方法。

## 【請求項 36】

前記組成物が乾燥フィルムとして付着される請求項 30 に記載の方法。

## 【請求項 37】

現像前の硬化の段階が、約 85~120 deg C の温度に加熱することによる請求項 30 に記載の方法。

## 【請求項 38】

現像された被覆を約 120 ~160 deg C の温度に加熱することによる現像後熱硬化を含む請求項 30 に記載の方法。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は感光性組成物に係わる。

更に特に、本発明は、プリント回路板の製造における高分解能はんだマスクとして使用される水性現像可能な感光性組成物に係わる。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

水性現像可能な液体はんだマスクが公知である。

これらのはんだマスクは、典型的には、例えばカーテン塗布によって湿った被覆として塗布し、乾燥し、画像の形に活性化放射線にさらし、熱を使用して部分的に硬化させ、例えば水性アルカリ性溶液を使用して現像し、更に、多くの場合には最終的に硬化させる。

水性現像可能なはんだマスクの例は、欧州特許公開第 0,255,989 号と、1980 年 10 月 7 日付で公開された日本特許公開第 55-129341 号と、1985 年 2 月 9 日付で公開された日本特許公開

## [Claim 34]

method . which is stated in Claim 3 0 where aforementioned onium compound is sulfonium compound

## [Claim 35]

Aforementioned composition application it is done as liquid paint composition , method . which is stated in Claim 3 0 where solid concentration in solution is approximately 10 - 50 weight % of aforementioned composition entirety

## [Claim 36]

Aforementioned composition method . which is stated in Claim 3 0 which deposits as dried film

## [Claim 37]

step of hardening before developing, method . which by fact that it heats to temperature of approximately 85 - 120 deg C is stated in Claim 3 0

## [Claim 38]

method . which is stated in Claim 3 0 which after developing includes thermal curing by fact that sheath which was developed is heated to temperature of approximately 120 - 160 deg C

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention relates to photosensitive composition .

Furthermore especially, this invention it relates to water-based developing possible photosensitive composition which is used as high resolution solder mask in producing printed circuit board .

## [0002]

## [Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

water-based developing possible liquid solder mask is public knowledge .

application doing these solder mask , to typical as sheath which dampens with for example curtain coating , drying, exposing to activated radiation in shape of image , using heat and partially hardening, using for example aqueous alkaline solution , you develop, furthermore, in many cases finally you harden.

Example of water-based developing possible solder mask is disclosed in European Patent Publication No. 0, 255, 989 number and Japan Unexamined Patent Publication 55-129341 number which is released with 1980 October 7 date and Japan

第 60-26943 号とに開示されている。

これらの刊行物に開示されたはんだマスクは、典型的には、少なくとも 1 種のアルカリ可溶性フェノール樹脂と、少なくとも 2 つのエポキシ基又はビニルエーテル基を含む化合物、一般的にはエポキシ樹脂と、必要に応じて加熱を伴った活性化放射線へさらした時に上記のエポキシ化合物又はビニルエーテル化合物の架橋を開始させることが可能なスルホニウム塩又はアジド化合物のような光活性成分から成る。

このフェノール成分は適切な濃度において水性現像を可能にし、エポキシ又はビニルエーテル化合物と光活性成分の組合せが、そのフィルムの露光(放射線暴露)区域における硬化を可能にする。

【0003】

使用時には、上記組成物の乾燥フィルムを活性化放射線に画像の形にさらすことによって、酸の遊離のような光化学反応が開始される。

この酸は、光化学反応が生じる画像形成区域におけるその配合物のエポキシ又はビニルエーテル成分の架橋を触媒する。

選択的な硬化の結果として、そのはんだマスクフィルムの現像を可能にする、溶解度が異なった区域が得られる。

【0004】

引用した刊行物に開示されるような水性現像可能なはんだマスクは、現像時に高分解能の画像を得ることができないということが認められている。

その配合物のフェノール成分が貧弱な分解能の原因であると考えられている。

光化学反応による酸の遊離がはんだマスクのフェノール成分の硬化を触媒しないが故に、このフェノール成分は現像前には本質的に未硬化のままである。

従って、露光されたフィルムが現像剤と接触する時には、エポキシ又はビニルエーテル成分が硬化させられるが故に、露光区域と非露光区域の間において選択的な現像が可能であるが、フェノール成分が被覆の露光部分と非露光部分の両方から同様に非選択的に溶解されるが故に、高分解能画像は得られない。

【0005】

上記で引用された EPO 出願公開第 0,255,989

Unexamined Patent Publication 60-26943 number which is released with 1985 February 9date .

solder mask which is disclosed in these publication , alkali-soluble phenolic resin of at least 1 kind and, compound , which at least includes 2 epoxy group or vinyl ether group general in typical epoxy resin and, When exposing to activated radiation which accompanies according to need heating, it consists of photoactive component like sulfonium salt or azide compound whose it is possible to start above-mentioned epoxy compound or crosslinking of vinyl ether compound .

this phenol component makes water-based developing possible in appropriate concentration , combination of the epoxy or vinyl ether compound and photoactive component , makes hardening in exposure (radiation disclosure) section of film possible.

[0003]

When using, by fact that it exposes to shape of image inactivated radiation , photochemical reaction free like acid is started the dried film of above-mentioned composition .

As for this acid , epoxy of combination in image formation section which photochemical reaction occurs or crosslinking of vinyl ether component is done catalyst .

As result of selective hardening, development of solder mask film is made possible, section where solubility differs is acquired.

[0004]

It is recognized that as for water-based developing possible kind of solder mask which is disclosed in publication which quotation is done, when developing the image of high resolution cannot be acquired.

It is thought that it is a cause of hydrolyzing ability where phenol component of the combination is meager.

Separation of acid does not harden phenol component of solder mask with photochemical reaction catalyst , but in reason, this phenol component uncured way is essentially before developing.

Therefore, when film which is exposed contacts with developer , epoxy or vinyl ether component hardens, but in reason, selective development is possible in between exposure region and nonexposure section , but phenol component is melted in unselective in same way from exposed part of sheath and both of unexposed part , but high resolution image is not acquired to reason.

[0005]

It is disclosed that at description above with EPO

号では、フェノール成分のための熱硬化剤がその配合物中に含まれてよいということが開示される。

しかし、この熱硬化剤が含まれる場合には、フィルムの露光部分と非露光部分の両方で一様に硬化が起こり、現像を困難又は不可能にするであろうが故に、その組成物のフェノール成分を現像前に硬化することが不可能である。

従って、熱硬化剤を含むことによって、現像後の貧弱な分解能の問題は克服されないだろう。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の光画像形成性(photoimageable)組成物は、エポキシ基とビニルエーテル基とこれら 2 つの基の混合から選択される少なくとも 2 つの活性基を含む化合物と、アルカリ可溶性フェノール樹脂とを含む混合物であるバインダーと、活性化放射線にパターン暴露した時に画像形成区域内においてバインダー成分のための硬化触媒を遊離する光活性化化合物と、光によって発生させられた硬化触媒の存在下で活性化される前記バインダーのフェノール樹脂成分のための架橋剤を含む。

本発明の好ましい実施態様では、このバインダーの主成分は、ポリ(ビニルフェノール)とエポキシ樹脂を含む。

【0007】

本発明の組成物は、従来の方法で使用される。

この組成物を、基材に塗布し、(または付着させ)乾燥し、硬化触媒を遊離する光化学反応を引き起こす一定の波長におけるパターン放射線にさらし、そのフィルムを露光(放射線暴露)区域において硬化させるために必要に応じて加熱し、現像し、更に任意に熱硬化させる。

本発明では、フェノール成分を含めて、そのバインダーの主成分の全てが画像形成区域においては硬化するが、それ以外の区域では硬化しない。

従って、そのフィルムの露光区域内では未硬化のバインダーが本質的に溶媒和されないが故に、現像時には、高分解能の画像が得られる。

現像後には、硬化反応を完了させるために、現像後の焼成(baking)段階が行われてもよい。

【0008】

application open 255,989th number which quotation is done, thermal curing agent for phenol component may be included in combination .

But, when this thermal curing agent is included, hardening will happen evenly with the exposed part of film , and both of unexposed part difficulty or will designate development as impossible but in reason, fact that the phenol component of composition is hardened before developing is impossible .

Therefore, with including thermal curing agent , as for problem of meager hydrolyzing ability after developing it is not overcome probably will be.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

As for optical image forming property (photoimageable ) composition of this invention , when pattern disclosing to binder and activated radiation which are a compound which at least includes 2 it is selected from mixture of epoxy group and vinyl ether group and these 2 active group and a blend which includes alkali-soluble phenolic resin , in inside image formation section curing catalyst for binder component photoactive compound which separates and, crosslinking agent for phenolic resin component of aforementioned binder which is activated under existing of curing catalyst which it can occur with light is included.

With embodiment where this invention is desirable, as for main component of the this binder , poly (vinyl phenol ) with epoxy resin is included.

[0007]

composition of this invention is used with conventional method .

application it designates this composition , as substrate , (Or depositing ) dries, the curing catalyst it exposes to pattern radiation in fixed wavelength which causes the photochemical reaction which separates according to need it heats in order to harden film in exposure (radiation disclosure) section develops, furthermore thermal curing makes the option .

With this invention , including phenol component , all of main component of the binder regarding image formation section it hardens, but with section other than that it does not harden.

Therefore, inside exposure region of film uncured binder is not done the solvophilic essentially, but in reason, image of high resolution is acquired when developing.

After developing, in order to complete curing reaction , calcining (baking ) step after developing may be done.

[0008]

本発明の組成物のフェノール樹脂成分は、水性アルカリ性溶液中での現像を可能にするフェノール性水酸基を有する塗膜形成樹脂である。

フェノール樹脂は当業界でよく知られている。

フェノール樹脂の例は、例えば、ノボラック樹脂として知られるフェノール-アルデヒドの縮合物、アルケニルフェノールのホモポリマーとコポリマー、N-ヒドロキシフェニル-マレイミドのホモポリマーとコポリマーを含む。

[0009]

ノボラック樹脂類が好ましいものである。

これらの樹脂は、当業では公知である手順に従って作られ、この手順は、DeForest による著書「光レジスト材料とプロセス」(Photoresist Materials and Processes), McGraw-Hill Book Company, New York, Ch.2, 1975 と、Moreau による著書「半導体リソグラフィーの原理と実際と材料」(Semiconductor Lithography Principles, Practices and Materials), Plenum Press, New York, Chs. 2 and 4, 1988 のような数多くの出版物に開示されている。

ノボラック樹脂は、フェノールとアルデヒドの熱可塑性縮合生成物である。

ノボラック樹脂の形成のためのアルデヒド(特にホルムアルデヒド)との縮合に適したフェノールの例は、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、チモール、及び、これらの混合物を含む。

酸触媒による触媒反応によって、その分子量が約 500 ~100,000 ダルトンの範囲内であり得る適切なノボラック樹脂が形成される。

好ましいノボラック樹脂は、クレゾール-ホルムアルデヒド縮合生成物である。

[0010]

ポリ(ビニルフェノール)樹脂は、適切な触媒の存在下において、対応するモノマーのブロック重合や乳化重合や溶液重合によって形成され得る。

本発明に使用するための好適な物質は EPO 出願公開第 0,255,989 号及び米国特許第 4,439,516 号に開示されているものを含む。

[0011]

好ましさの点では上記フェノール樹脂よりは劣るものであるが、本発明に使用するためのフェノール

phenolic resin component of composition of this invention is paint film formation resin which possesses the phenolic hydroxy group which makes development in aqueous alkaline solution possible.

phenolic resin is known being this industry well.

Example of phenolic resin includes homopolymer of condensate, alkenyl phenol of phenol -al \*\*\* which is known as for example novolak resin and homopolymer and copolymer of the copolymer, N- hydroxyphenyl -maleimide .

[0009]

It is something where novolak resin are desirable.

These resin are made, with this industry following to protocol which is a public knowledge, this protocol, with DeForest article "photoresist material and process" (Photoresist Materials and processes), article "principle of semiconductor lithography really and material" (Semiconductor Lithography principles, Practices and Materials), seems like Plenum Press, New York, Chs. 2 and 4, 1988 with McGraw-Hill Book company, New York, Ch.2, 1975 and Moreau, it is disclosed many in publication .

novolak resin is thermoplasticity condensation product of phenol and aldehyde .

aldehyde for forming novolak resin (Especially formaldehyde) with example of phenol which issued for condensation, includes phenol, m-cresol, o-cresol, p-cresol, 2, 4- xyleneol, 2, 5-xyleneol, 3, 4- xyleneol, 3, 5-xyleneol, thymol, and these blend .

With catalytic reaction, appropriate novolak resin which molecular weight obtains inside range of approximately 500 - 100,000 Dalton is formed with acid catalyst .

Desirable novolak resin is cresol -formaldehyde condensation product .

[0010]

poly (vinyl phenol) resin can be formed with block polymerization and the emulsion polymerization and solution polymerization of monomer which corresponds in under existing of appropriate catalyst .

preferred substance in order to use for this invention includes those which are disclosed in EPO application open 255,989th number and U.S. Patent 4, 439, 516 number.

[0011]

In point of preference it is something where is inferior than the above-mentioned phenolic resin, but furthermore another

ール樹脂の更に別の種類は、N-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモポリマーとコポリマーである。

そうした物質は、上記で引用された欧州出願公開第 0,255,989 号(第 2 頁の第 45 行から第 5 頁の第 51 行まで)に開示されている。

【0012】

本明細書における「フェノール樹脂」という用語の範囲には、1990 年 12 月 12 日付で公開された欧州特許出願第 0,401,499 号に開示されているような環式アルコールとフェノールのコポリマーも含まれる。

【0013】

本発明の組成物の別の成分は、エポキシ基、ビニルエーテル基、及び、2 つの混合から成るグループから選択される少なくとも 2 つの活性基を有するものである。

【0014】

有用なエポキシ含有物質は、上記で引用した EPO 出願公開第 0,255,989 号に開示されている。

それらの物質は、低分子量の単量体物質から高分子量のポリマーまで様々であってよく、それらの骨格と置換基の性質は広範囲に互って様々であってよい。

例えば、その骨格は任意のタイプであってよく、その置換基は、室温においてオキシラン環と反応する活性水素原子を含まない、任意の基であってよい。

適した置換基の例は、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホン酸基、シロキサン基、ニトロ基、リン酸基等を含む。

エポキシ含有物質の例は、グリシジルエーテルを含む。

グリシジルエーテルの例は、エピクロロヒドリンのようなクロロヒドリンの過剰量に多価フェノールを反応させることによって得られる、多価フェノールのグリシジルエーテルである。

このタイプのエポキシドの更に別の例は、米国特許第 3,018,262 号に記載されている。

【0015】

本発明に使用可能な市販のエポキシ物質が数多くある。

types of phenolic resin in order to use for this invention is homopolymer and copolymer of N- hydroxyphenyl maleimide .

substance such as that at description above is disclosed in European Patent Application open 255,989th number (From 4 th 5 lines of page 2 to 5 th one row of 5 th page ) which quotation is done.

【0012】

In this specification , "phenolic resin " with, also copolymer of cyclic alcohol and kind of phenol which are disclosed in European Patent Application No. 0, 401, 499 number which is released with 1990 December 12 date is included in range of term which is said.

【0013】

Another component of composition of this invention is something which at least possesses 2 it is selected from group which consists of epoxy group , vinyl ether group , and 2 mixtures active group .

【0014】

useful epoxy-containing substance at description above is disclosed in EPO application open 255,989th number which quotation is done.

Those substance may be various from monomer substance of low-molecular-weight to polymer of high molecular weight , those skeleton and property of substituent may be various over broad range .

skeleton of for example may be type of option , substituent does not include active hydrogen atom which reacts with oxirane ring in room temperature , to be basis of option is possible.

Example of substituent which is suited includes halogen , ester group , ether , sulfonic acid group , siloxane group , nitro group , phosphoric acid group etc.

Example of epoxy-containing substance includes glycidyl ether .

Example of glycidyl ether is acquired by fact that polyhydric phenol it reacts to excess quantity of chlorhydrin like epichlorohydrin , it is a glycidyl ether of polyhydric phenol .

Furthermore another example of epoxide of this type is stated in the U.S. Patent 3, 018, 262 number.

【0015】

useable commercial epoxy substance is many in this invention .

そのような物質は、エピクロロヒドリン、グリシドール、グリシジルメタクリレート、p-第三ブチルフェノールのグリシジルエーテル(例えば、Celanese から商品名称 "Epi-Rez 5014" で入手可能なもの)、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル(例えば、Shell Chemical Co., から商品名称 "Epon 828", "Epon 1004" 及び "Epon 1010" で入手可能なものと、Dow Chemical Co. から商品名称 "DER-331", "DER-332" 及び "DER-334" で入手可能なもの)、ビニルシクロヘキセンジオキソド(例えば Union Carbide Corp. からの "ERL-4206"), 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート(例えば Union Carbide Corp. からの "ERL-4201"), ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル(例えば Union Carbide Corp. からの "ERL-0400"), ポリプロピレングリコールで変性された脂肪族エポキシ(例えば Union Carbide Corp. からの "ERL-4050" と "ERL-4052"), エポキシ化ポリブタジエン(例えば FMC Corp. からの "Oxiron 2001") と、難燃性エポキシ樹脂(例えば Dow Chemical Co. から入手可能な臭素化ビスフェノールタイプのエポキシ樹脂 "DER-580"), フェノール-ホルムアルデヒドノボラックの 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば Dow Chemical Co. からの "DEN-431" と "DEN-438") と、レゾルシノールジグリシジルエーテル(例えば Koppers Company, Inc. からの "Kopoxite")を含む。

## [0016]

少なくとも2つのビニルエーテル基を有する化合物の例は、脂肪族ジオールやシクロ脂肪族(cycloaliphatic)ジオールや芳香族ジオールやアル脂肪族(araliphatic)ジオールのジビニルエーテルを含む。

そうした物質の例は、1~12個の炭素原子を有する脂肪族ジオールやポリエチレングリコールやプロピレングリコールやポリブチレングリコールやジメチルクロロヘキサンその他のジビニルエーテルを含む。

特定の例は、エチレングリコールやトリメチレン-1,3-ジオールやジエチレングリコールやトリエチレングリコールやジプロピレングリコールやトリプロピレングリコールやレゾルシノールやビスフェノール A その他のジビニルエーテルを含む。

## [0017]

本発明の組成物で使用される光活性化化合物は、活性化放射線にさらした際に光発生した硬

That kind of substance, glycidyl ether of epichlorohydrin, glycidol, glycidyl methacrylate, p- t-butyl phenol (From for example Celanese with tradename name "Epi-Rez 5014" available ones.), diglycidyl ether of bisphenol A (From for example Shell Chemical Co., with tradename name "Epon 828", "Epon 1004" and "Epon 1010" from available ones and Dow Chemical Co. with tradename name "DER-331", "DER-332" and "DER-334" available ones.), vinyl cyclohexene dioxide ("ERL-4206" from for example Union Carbide corporation), 3 and 4-epoxy-6- methyl- cyclohexyl methyl-3, 4- epoxy-6- methyl cyclohexene carboxylate ("ERL-4201" from for example Union Carbide corporation), bis (2 and 3-epoxy cyclopentyl) ether ("ERL-0400" from for example Union Carbide corporation), aliphatic epoxy which modified is done ("ERL-4050" and "ERL-4052" from for example Union Carbide corporation), epoxidized polybutadiene ("Oxiron 2001" from for example FMC corporation) with, flame resistance epoxy resin (From for example Dow Chemical Co. epoxy resin "DER-580" of available brominated bisphenol type), includes 1 and 4- butanediol diglycidyl ether ("DEN-431" and "DEN-438" from for example Dow Chemical Co.) with, resorcinol diglycidyl ether ("Kopoxite" from for example Koppers company, Inc.) of phenol-formaldehyde novolak with polypropylene glycol.

## [0016]

Example of compound which at least possesses 2 vinyl ether group includes the divinyl ether of aliphatic diol and cycloaliphatic (cycloaliphatic) diol and aromatic diol and aliphatic (araliphatic) diol.

Example of substance such as that includes aliphatic diol and polyethylene glycol and propylene glycol and polybutylene glycol and dimethyl chloro hexane other divinyl ether which possess 1 - 12 carbon atom.

Specific example includes ethyleneglycol and trimethylene-1, 3- diol and diethylene glycol and triethylene glycol and dipropylene glycol and tripropylene glycol and resorcinol and bisphenol A other divinyl ether.

## [0017]

photoactive compound which is used with composition of this invention light curing catalyst which occurs is something

化触媒を遊離するものである。

好ましくは、その触媒は酸である。

光発生した硬化触媒は、必要に応じて硬化剤の存在下でバインダー成分の硬化を引き起こす反応を開始させる。

硬化反応は光発生した触媒に依存するので、硬化は、組成物から形成された被覆の露光区域でのみ起こる。

バインダーの主要成分の全てが露光された被覆中で硬化するので、露光区域と非露光区域の間の溶解性の差が明確となり、露光区域からバインダーが実質的に失われることなく高分解能の現像された画像が得られる。

[0018]

上記のように、好ましい本発明の光活性化化合物は光酸発生剤である。

本発明の組成物に有用な光酸発生剤は、当業界で知られており、米国特許第 4,090,936 号及び第 5,034,304 号のような文献に広く記載されている。

[0019]

好ましい酸発生剤の一種としては、VA 族元素のオニウム塩、VIA 族元素のオニウム塩、芳香族ハロニウム塩がある。

これらの錯塩は、紫外線放射線又は電子ビーム照射線のような活性化放射線にさらされると、必要な反応を開始させることのできる酸を生じさせる。

[0020]

好ましいオニウム光活性化化合物は芳香族ヨードニウム錯塩と芳香族スルホニウム錯塩である。

これらの物質は、上記の EPO 出願公開第 0,255,989 号に十分に開示されている。

[0021]

芳香族ヨードニウム錯塩の例には、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニル-2-チエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(2,4-ジクロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェートとジ(3-メトキシカルボニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-

which separates occasion where it exposed to activated radiation .

catalyst of preferably , is acid .

Light curing catalyst which occurs starts reaction which causes hardening binder component under existing of according to need curing agent .

Because curing reaction light depends on catalyst which occurs, hardening happens with only exposure region of sheath which was formed from the composition .

Because it hardens in sheath where all of main component of the binder is exposed, difference of solubility between exposure region and the nonexposure section becomes clear, image where high resolution was developed without binder being lost substantially from exposure region is acquired.

[0018]

As description above, photoactive compound of desirable this invention is photo acid generator .

In composition of this invention useful photo acid generator is known with this industry , is widely stated in literature like U.S. Patent 4, 090, 936 number and 5 th , 034, 304 numbers.

[0019]

As one kind of desirable acid generator , there is a onium salt , aromatic halonium salt of onium salt , Group VIA element of Group VA element .

As for these complex salt , when it is exposed to activated radiation like the ultraviolet light radiation or electron beam illumination line, acid which can start necessary reaction is made to cause.

[0020]

Desirable onium photoactive compound is aromatic iodonium complex salt and aromatic sulfonium complex salt .

These substance in above-mentioned EPO application open 255,989th number are disclosed in fully .

[0021]

There is a diphenyl iodonium tetrafluoroborate , diphenyl iodonium hexafluorophosphate , phenyl -2- thienyl iodonium hexafluorophosphate , diphenyl iodonium hexafluoroantimonate , di (2 and 4 -dichlorophenyl ) iodonium hexafluorophosphate , di (4 -methoxyphenyl ) iodonium hexafluorophosphate and a di (3 -methoxycarbonyl phenyl ) iodonium hexafluorophosphate , di (4 -acetamide phenyl ) iodonium hexafluorophosphate as example of aromatic iodonium complex salt .



アセトアミドフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェートがある。

【0022】

芳香族スルホニウム化合物の例には、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリトリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス(4-フェノキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス(4-チオメトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(メトキシナフチル)メチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート及びフェニルメチルベンキシルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートがある。

【0023】

本発明の組成物中での使用に適した芳香族スルホニウム錯塩の中では、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートのようなトリアリール置換塩が好ましい。

【0024】

本発明に適した光活性化合物の他の種類のものは米国特許第 5,034,304 号に開示されているもののような光酸発生剤である。

特に、ハロゲン化光酸発生剤が好ましい。

これらの物質としては、1,10-ジブロモデカン、1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2-ジ-ジクロロエタン、4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロールすなわち 1,1-ビス(クロロフェニル)-2,2-トリクロロエタン(Kelthane(登録商標))、ヘキサクロロジメチルスルホン、2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン、O,O-ジエチル-O-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオネート(Dursban(登録商標))、1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン、N-(1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエチルアセトアミド、トリス[2,3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート、2,2-ビス[p-クロロフェニル]-1,1-ジクロロエチレン、及び、それらのアイソマー、アナログ、ホモログ及び残基化合物がある。上記の中で最も好ましいものはトリス[2,3-ジブロモプロピル]イソシアヌレートである。)

【0025】

本発明の組成物の付加的成分は、光発生した触媒によって触媒されるバインダーのフェノール

【0022】

There is a triphenyl sulfonium tetrafluoroborate, dimethylphenyl sulfonium hexafluorophosphate, tritolyl sulfonium hexafluorophosphate, 4-butoxy phenyl biphenyl sulfonium tetrafluoroborate, tris (4-phenoxy phenyl) sulfonium hexafluorophosphate, 4-acetoxy-phenyl biphenyl sulfonium tetrafluoroborate, tris (4-thio methoxyphenyl) sulfonium hexafluorophosphate, di (methoxy naphthyl) methyl sulfonium tetrafluoroborate, dimethyl naphthyl sulfonium hexafluorophosphate and a [fenirumechirubenkishirusuruhoniumuhekisafuruorohosufeeto] as example of the aromatic sulfonium compound.

【0023】

In aromatic sulfonium complex salt which is suited for use in composition of this invention, triaryl substitution salt like triphenyl sulfonium hexafluorophosphate is desirable.

【0024】

Those of other types of photoactive compound which is suited for this invention are photo acid generator like those which are disclosed in U.S. Patent 5,034,304 number.

Especially, halogenation photo acid generator is desirable.

Dursban (registered trademark), 1, 2, 3, 4, 5 and 6-hexachloro cyclohexane, N-(1 and 1-bis [p-chlorophenyl] -2, 2 and 2-trichloroethyl acetamide, tris [2 and 3-dibromopropyl] isocyanurate, 2, 2-bis [p-chlorophenyl] -1 and 1-dichloroethylene, and, there are those isomer, analog, homo log and a residue compound. Most desirable one is tris [2 and 3-dibromopropyl] isocyanurate in description above. )Kelthane (registered trademark), hexachloro dimethyl sulfone, 2-chloro-6-(trichloromethyl) pyridine, O, O-diethyl-O-(3, 5 and 6-trichloro-2-pyridyl) phosphoro thionate As these substance, 1 and 10-dibromo decane, 1, 1-bis [p-chlorophenyl] -2 and 2-di-dichloroethane, 4, 4\*-dichloro-2-(trichloromethyl) benzhydrol namely 1 and 1-bis (chlorophenyl) -2 and 2-trichloroethane

【0025】

additional component of composition of this invention light is low temperature curing agent for phenol component of binder

成分のための低温硬化剤である。

好ましい硬化剤は、フェノール性水酸基と反応性の酸触媒される物質である。

特に好ましい剤はメラミン-ホルムアルデヒド樹脂である。

メラミンホルムアルデヒド樹脂は、ホルムアルデヒドとメラミンの縮合によって生成するアミノ樹脂である。

この樹脂は、典型的には、トリアルキロールメラミン及びヘキサアルキロールメラミンのようなエーテルである。

そのアルキル基は、1~8個以上の炭素原子を有してもよいが、好ましくはメチルである。

反応条件及びホルムアルデヒドの濃度により、メチルエーテルが互いに反応してより複雑なユニットを生成することもある。

【0026】

メラミン樹脂は当業界で公知であり、Wayne, New Jersey の American Cyanamid Company から商品名「Cymel」で市販され、1984年に Bulletin No. 4-2111 5K7/84 として出版された American Cyanamid の製品社報「ハイソリッドアミノ架橋剤(High Solids Amino Crosslinking Agents)」に説明されている。

本発明では、好ましいメラミン-ホルムアルデヒド樹脂は1.3~2.0の重合度を有し、高度にメチル化されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂である Cymel 300 Resin シリーズ中の1つであることが最も好ましい。

本発明のための最も好ましいメラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、主反応基としてアルコキシ基を有し且つ1.5の重合度を有する、低メチロール含量のヘキサメトキシメチルメラミンである Cymel 301 である。

【0027】

好ましい触媒される架橋剤は主としてフェノール樹脂と反応すると考えられる。

従って、露光及び低温硬化後で現像前では、塗膜の露光部分の光画像形成された組成物は、エポキシ縮合生成物及びフェノール樹脂とメラミン樹脂の反応生成物から主として成るネットワークを含むと考えられる。

【0028】

染料や充填剤や湿潤剤や難燃剤その他のよう

which catalyst is done with catalyst which occurs.

Desirable curing agent acid catalyst of phenolic hydroxy group and reactivity is substance which is done.

Especially desirable agent is melamine -formaldehyde resin .

melamine formaldehyde resin is amino resin which is formed with condensation of formaldehyde and melamine .

this resin , [toriarukiroorumeramin ] and is ether like hexa alkylol melamine in typical .

alkyl group may possess carbon atom of 1 - 8 or greater , but it is a preferably methyl .

With concentration of reaction condition and formaldehyde , methyl ether reacting mutually, from there are also times when complex unit is formed.

【0026】

melamine resin with this industry with public knowledge , from American Cyanamid company of Wayne, New Jersey is marketed with tradename "Cymel " , is explained to product corporation information "high solid amino crosslinking agent (High Solids Amino Crosslinking agents ) " of American Cyanamid which is published as Bulletin No. 4- 2111 5K7/84 to 1984.

With this invention , as for desirable melamine -formaldehyde resin it possesses 1.3 - 2.0 degree of polymerization , high-level it is most desirable to be a one in Cymel 300 Resin series which is a melamine -formaldehyde resin which methylated is done.

For this invention most desirable melamine -formaldehyde resin alkoxy group has possessing and 1.5 degree of polymerization as main reaction basis, it is a Cymel 301 which is a hexamethoxy methyl melamine of the low methylol content .

【0027】

crosslinking agent which desirable catalyst is done is thought that it reacts with phenolic resin , mainly.

Therefore, after exposing and low temperature curing before developing, optical image formation of exposed part of coating as for composition which is done, it is thought that network which becomes mainly from reaction product of the epoxy condensation product and phenolic resin and melamine resin is included.

【0028】

Other usual additive a dye and a filler and a humectant and

な他の慣用の添加剤が、本発明の組成物中に含まれてもよい。

増感剤が好ましい添加剤であり、波長感光度の範囲を増大させるために、加えられる。

適した増感剤には、置換フェノチアジンを含むフェノチアジン類、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジクロロアントラセン、9,10-フェニルアントラセン、1-クロロアントラセン、2-メチルアントラセン、9-メチルアントラセン、2-*t*-ブチルアントラセン、アントラセン、1,2-ベンズアントラセン、1,2,3,4-ジベンズアントラセン、1,2,5,6-ジベンズアントラセン、1,2,7,8-ジベンズアントラセン、9,10-ジメトキシジメチルアントラセン、その他がある。

[0029]

本発明の組成物を配合するために、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルやエチレングリコールモノエチルエーテルのような1つ以上のグリコールエーテル、メチルセロソルブアセートやエチルセロソルブアセートやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートやジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートのようなエステルと、二塩基エステルや炭酸プロピレンや $\gamma$ -ブタリールラク톤のような他の溶媒といった、適切な溶媒中に成分が溶解される。

[0030]

組成物の成分の濃度は、物質の使用に応じた広範囲内で様々であってよい。

その配合の主成分の濃度範囲は次の表に示され、乾燥固体として重量部で表される。

[0031]

[表 1]

	広 範 囲	好ましい範囲
フェノール樹脂	25-65	40-50
エポキシ又はビニル化合物	15-50	25-35
架 橋 剤	5-35	1-20
光活性化化合物	1-15	2-10

flame retardant otherways may be included, in composition of this invention .

With additive where sensitizer is desirable, in order to increase the range of wavelength photosensitivity , it is added.

phenothiazine which include substitution phenothiazine , 2-ethyl -9, 10-dimethoxy anthracene , 9, 10- dichloro anthracene , 9, 10- phenyl anthracene , 1- chloro anthracene , 2- methyl anthracene , 9-methyl anthracene , 2- *t*-butyl anthracene , anthracene , 1, 2- benz anthracene , 1, 2, 3, 4- di benz anthracene , 1, 2, 5, 6-di benz anthracene , 1, 2, 7, 8-di benz anthracene , 9, 10- dimethoxy dimethyl anthracene , there are other things in sensitizer which is suited.

[0029]

In order to combine composition of this invention , ester and dibasic ester and propylene carbonate and the like glycol ether , methyl cellosolve acetate and ethyl cellosolve acetate and propylene glycol monomethyl ether acetate and dipropylene glycol monomethyl ether acetate of one or more like for example ethylene glycol monomethyl ether and ethyleneglycol monoethyl ether you called the other solvent -pig reel lactone way, component is melted in appropriate solvent .

[0030]

concentration of component of composition may be various inside broad range which responds to use of substance .

concentration range of main component of combination is shown in following chart, is displayed with parts by weight as dry solid .

[0031]

[Table 1]

上記の成分に加えて、そうした組成物中に一般的に見い出される前述のような他の添加剤が、例えば乾燥成分全体の5~30重量%の量のような高い濃度で含まれることが可能な充填剤と色素を除いて、微量濃度で存在してもよい。

【0032】

上記成分は、望ましくは溶媒中に分散させ、液体塗料組成物を形成する。

溶媒中の乾燥成分の濃度は、例えば基材へ物質を塗布するのに用いる塗被方法といった幾つかのファクターによって決まるだろう。

例えば、スロット塗装組成物における乾燥成分の濃度は、カーテン塗装組成物の場合よりも高い。

一般的に、溶媒中の乾燥成分の濃度はその塗装組成物の総重量の約10~50重量%またはそれ以上の範囲内で様々であってよい。

例えば、カーテン塗装組成物の場合には、そのパーセンテージは濃度全体の約20~30%の範囲内で様々であってよく、その組成物中の固体の重量%は使用される特定の塗装方法に必要とされる粘度によって最も適切に決定されるであろうということが理解できる。

その組成物が乾燥フィルムとして付着させられなければならない時には、もちろん、乾燥フィルムは本質的に溶媒が不要だろう。

【0033】

本発明の塗料組成物は、露光に続いて現像の前に低温硬化段階が行われることを除き、従来の仕方で使用される。

一例としてはプリント回路板を形成するための方法を使用して、伝導性物質のパターンがその上に配置された基材に光画像形成性組成物を塗布してもよい。

この基材は、Clyde F. Coombs, Jr. によって「プリント回路ガイドブック」("Printed Circuits Handbook"), 2nd Edition, McGraw-Hill, 1979の第2章で説明される方法によって作られる銅積層品であってもよい。

他の適切な基材は、上記の引例の第23章に説明されているような、パイアス(貫通穴)と、はんだを含んでもよい相互接続とを有する、プリント回路板製造のための多層板の積層によって作

In addition to above-mentioned component, it is possible to exist with trace amount concentration excluding filler and dye whose it is possible to be included with high concentration aforementioned, other kind of additive which in composition such as that generally starts to be to see, like quantity of 5 - 30 weight % of for example dry ingredient entirety.

[0032]

Above-mentioned component, desirably dispersing in solvent, it forms liquid paint composition.

concentration of dry ingredient in solvent to for example substrate probably will be decided with several factor such as coating method which is used in order application to do substance.

concentration of dry ingredient in for example slot coating composition is high in comparison with in case of curtain coating composition.

Generally, concentration of dry ingredient in solvent various approximately 10 - 50 may be weight % of total weight of coating composition or inside range above that.

In case of for example curtain coating composition, percentage may be various inside approximately 20- 30% ranges of concentration entirety, weight % of solid in composition most it is decided most appropriately with viscosity which is needed for the specific coating method which is used being, \* \* is uninformed, \* you can understand thing.

composition it deposits as dried film and and others must be when, of course, dried film essentially solvent probably is unnecessary.

[0033]

paint composition of this invention, following exposure, before development is used with conventional assembly method excluding fact that low temperature curing step is done.

Using method in order to form printed circuit board as one example, application it is possible to substrate where pattern of conductivity substance is arranged on that to do optical image forming property composition.

this substrate with Clyde F. Coombs, Jr. "printed circuit guide book" ("Printed Circuits handbook \*"), is good even with copper laminated article which is made with method which is explained with Chap. 2 of 2nd Edition, McGraw-Hill, 1979.

Other appropriate substrate seems that is explained to 23rd chapters of the above-mentioned citation, those which bias (hole) with, possess the mutual connection which is possible to include solder, are made with laminate of multilayer board

られるものを含む。

【0034】

本発明の組成物は、従来の技術を使用して、基材上に塗被され得る。

好ましくは、この被覆は、IPC Specification No. SM-840B によって要求されるように、トレースの最上部において少なくとも 0.50 ミルの乾燥被膜厚さを与えるように付着させられる。

塗被後に、形成された湿潤被膜が、溶媒を除去するために約 20~60 分に亘って約 80~100 deg C で乾燥させられる。

この乾燥段階の間は、組成物の過早の硬化を防止するために、120 deg C を越える温度と、60 分を越える乾燥時間を避けることが望ましい。

こうした過早の硬化の結果として、現像が困難になることがある。

【0035】

画像を被覆に転写する方法は、露光領域内での光反応を開始させるために、パターン活性化放射線源にその被覆を暴露することを含む。

活性化放射線の適切な放射源は化学線放射や X 線やその他を含む。

暴露後に、光発生した触媒の遊離によってバインダーの暴露区域の架橋を開始させるために、その層は低温焼成(bake)を受ける。

【0036】

その焼成条件は、硬化反応を開始させることができる温度であるが、しかし、塗膜の非暴露区域で熱架橋が起こらない温度に加熱することを含む。

好ましくは、焼成温度は約 85~120 deg C、焼成時間は 1~20 分である。

この段階において、光反応で生成した触媒が塗膜の暴露区域中のバインダー成分の硬化反応を開始させる。

【0037】

上記の手順後、活性化放射線に対して暴露されず、光発生した触媒のない区域は未硬化のままであり、水酸化ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、エチレンジアミン、その他のような水性アルカリ溶液中で容易に溶解する。

for printed circuit board production are included.

【0034】

composition of this invention, using Prior Art, coating can make on the substrate.

preferably, this sheath deposits, as required with IPC Specification No. SM-840B, in order at least to give dry coating thickness of 0.50 mill in uppermost part of trace.

wetting coating which was formed after coating, in order to remove the solvent dries with approximately 80 - 100 deg C over approximately 20 - 60 minutes.

Between this drying step, in order to prevent hardening of premature of the composition, it is desirable to avoid temperature which exceeds 120 deg C and drying time which exceeds 60 minutes.

As result of hardening such premature, there are times when development becomes difficult.

【0035】

method which copies image to sheath in order to start the photoreaction inside exposed region, includes fact that sheath is disclosed to pattern activated radiation source.

appropriate emitter of activated radiation includes radiation emission and X-ray and other things.

After disclosing, light in order to start crosslinking of disclosure section of binder with separation of catalyst which occurs, the layer of that receives low temperature sintering (bake).

【0036】

sintering condition is temperature which can start curing reaction, but but, fact that it heats to temperature where thermal crosslinking does not happen with the non-disclosure section of coating is included.

As for preferably, sintering temperature as for approximately 85 - 120 deg C, sintering time they are 1 - 20 minutes.

In this step, catalyst which is formed with photoreaction starts the curing reaction of binder component in disclosure section of coating.

【0037】

It melts easily in aqueous alkali solution where it is not disclosed after the above-mentioned protocol, vis-a-vis activated radiation, light section which does not have catalyst which occurs uncured way is, sodium hydroxide, sodium metasilicate, sodium carbonate, potassium hydroxide, potassium carbonate, ethylenediamine, other ways.

好ましい現像剤は、水中での 0.5 ~5 %アルカリ性水酸化物の濃度を有する水酸化金属である。

画像の現像の後では、その被覆の残部は部分的硬化によって特徴付けられ、この部分的硬化によって、バインダー成分の大部分が架橋される。

【0038】

第 2 の硬化が、十分な熱的及び電氣的なはんたマスク特性を得るために望ましい。

これは、約 20~60 分間に亘って約 120 ~160 deg C の温度に加熱することによって得られる。

この第 2 の硬化は現像した画像を硬化させ、その被覆は、はんた付けに対する耐久性を有し、永久誘電被覆としても使用可能である。

【0039】

上記のプロセスを図 1 のシーケンス 1 に示す。

段階 1 で基材 1 をはんたマスク被覆 2 で塗被する。

段階 2 で、例えば光酸発生剤を用いて、はんたマスク被覆 2 を露光し、露光区域に、記号 H<sup>+</sup> で示したような光発生した酸を有する被覆の領域 3 を得る。

その後、段階 3A に示すように、低温硬化に続いて、被覆 2 を領域 3 で硬化させ、被覆の露光区域を架橋する。

硬化に続いて、被覆を現像し、被覆の非露光区域を除く。

ここで、露光され硬化した領域 3 は、硬化後、現像剤に対する溶解度が減少するため残留する。

これは図 1 の段階 4A に示す。

最後に、完全硬化後、段階 5A に示すように、領域 3 の架橋密度が増大する。

比較のために、シーケンス 2 を参照すると、触媒される架橋剤なしに被覆 2 のバインダーの全成分を硬化させようとする場合、段階 3B 及び 4B に示されるように被覆の全部が現像剤に不溶になるであろう。

段階 3B では高温硬化が使用され、段階 4B では現像は試みても成功しない。

Desirable developer is metal hydroxide which possesses concentration of 0.5 - 5%alkaline water oxide at underwater.

After development of image , remainder of sheath is characterized with partial hardening, with this partial hardening, major portion of binder component is done crosslinking .

[0038]

second hardening, is desirable in order to obtain sufficient thermal and the electrical solder mask characteristic .

This is acquired by fact that it heats to temperature of approximately 120 - 160 deg C over approximately 20 - 60 min .

As for this second hardening hardening image which was developed, the sheath has durability for soldering , it is a usable as permanent dielectric sheath .

[0039]

Above-mentioned process is shown in sequence 1 of Figure 1 .

With step 1 substrate 1 coating is done with solder mask sheath 2 .

With step 2 , solder mask sheath 2 is exposed making use of for example photo acid generator , in the exposure region , kind of light which is shown with signal H<sup>+</sup> region 3 of sheath which possesses acid which occurs is obtained.

After that, as shown in step 3A, following low temperature curing , hardening the sheath 2 with region 3 , crosslinking it does exposure region of sheath .

Following hardening, you develop sheath , exclude nonexposure section of the sheath .

Here, it is exposed and region 3 which is hardened remains, afterhardening, because solubility for developer decreases.

It shows this in step 4A of Figure 1 .

As lastly, after fully curing , shown in step 5A, crosslink density of region 3 increases.

When for comparing, sequence 2 is referred to, when it tries to harden all components of binder of sheath 2 in crosslinking agent none which catalyst is done, as shown in step 3B and 4B, all of sheath in the developer becomes insoluble .

With step 3B high temperature cure is used, with step 4B as for development trying, does not succeed.

[0040]

以下の実施例により本発明を説明する。

[0041]

【実施例】

実施例 1~9

次の組成物が通常の混合手順によって調製された。

[0042]

【表 2】

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
成分									
PVP	45	40	50	50	40	45	50	50	40
エポキシ	55	60	50	50	45	40	35	35	45
メラミン	0	0	0	0	15	15	15	15	15
PI	4	8	8	6	6	8	4	8	4
溶媒	S	Co	S	Co	Co	Co	Co	S	S

これらの実施例では、フェノール樹脂はポリ-(p-ビニルフェノール)(PVP)である。

エポキシ樹脂はビスフェノール A エポキシである。

メラミンはヘキサメトキシメチルメラミンである。

光イニシエーター(PI)(光活性化合物)はトリフェニルスルホニウムテトラフルオロアンチモネートである。

溶媒は 100 %プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(S)、又は、50%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと 50%ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの共溶媒(Co)である。

各実施例における各成分の濃度は上記表に示す。

[0043]

成分を明示されているように共に混合し、追加の任意の成分(即ち、染料、増感剤、湿潤剤、充

[0040]

this invention is explained with Working Example below.

[0041]

[Working Example(s)]

Working Example 1~9

Following composition was manufactured with conventional mixing procedure .

[0042]

[Table 2]

With these Working Example , as for phenolic resin it is a poly (p- vinyl phenol ) (PVP ).

epoxy resin is bisphenol A epoxy .

melamine is hexamethoxy methyl melamine .

Optical initiator (PI ) (photoactive compound ) is triphenyl sulfonium tetrafluoro antimonate .

As for solvent 100% propylene glycol monomethyl ether acetate (S ), or, also 50% propylene glycol monomethyl ether acetate and 50% dipropylene glycol monomethyl ether acetate are solvent (Co ).

It shows concentration of each component in each Working Example in above-mentioned chart.

[0043]

As component stated clearly, it mixed together, added component (Namely, dye , sensitizer , humectant , filler )

填剤)を加えた。

これらの固体に1対1の重量比率で溶媒を加えた。

その後、前洗浄した銅被覆積層パネル(12"×12")を、#65 Meier ロッドによりドローダウン方法を用いて各配合物で被覆し、95 deg Cにおいて30-40分間乾燥した。

その後、標準 IPC-B25 基本画像図版を用いて、これらのパネルを露光した。

この露光の後に、約15分間に亘って95 deg Cに加熱することによって、これらのパネルに対して第1の硬化を行った。

その後、15%水酸化ナトリウムの水溶液を使用してパネルを現像した。

現像の後に、60分間に亘って140 deg Cに加熱することによってパネルに対して第2の硬化を行った。

【0044】

上記組成物で被覆された板を、アルカリ性銅めっき浴(pH>13)に対して2日間連続して1日当たり7時間(合計14時間)に亘って暴露し、前記浴中での残存性を試験した。

これらの板を、付着性、ハロー又は浸蝕、斑点という3つの基準に基づいて評価した。

これらの板がどの程度良好に残存しているかを示す最良の表示は、銅基材から浮き上がることなくしにアルカリ性銅めっき浴中で14時間残存した柵目の数によって得られる。

付着性は、IPC-B25 パターン上のパッドの下の柵目を計数することによって測定される。

最良の結果が、試験後の板上に残る柵目の最大数によって示される。

【0045】

ハロー又は浸蝕を、現像された画像の縁部の周囲のIPCパターンの4つの区域によって示される特定の場所で測定した。

ハローはこれらの区域内の非付着性を表し、その結果として、その板の不十分な電気的性能をもたらす。

これらの区域各々をハロー直径に関して測定し平均する。

これら4つの区域の間隔の故に、15mmの浸蝕が最悪の成績だった。

of additional option .

1-to-1 solvent was added to these solid with weight ratio .

After that, sheath to do with each combination copper sheath laminate panel (12 "X 12\* ) which the precleaning is done, # with 65 Meier rod making use of drawdown method , 30 - 40 min it dried in 95 deg C.

After that, these panel were exposed making use of standard IPC -B25 basic image illustration.

After this exposure, by fact that it heats to 95 deg C over approximately 15 min , it hardened first vis-a-vis these panel .

After that, using aqueous solution of 15% sodium hydroxide , you developed panel .

After development, it hardened second by fact that it heats to 140 deg C over 60 min vis-a-vis panel .

【0044】

2 day continuing sheet which sheath is done, vis-a-vis the alkalinity copper plating bath (pH >13 ) with above-mentioned composition , it disclosed over per day 7 hours (total 14 time ) , tested residue behavior in midst of aforementioned bathing.

evaluation it did these sheet , adhesiveness , halo or dampen Shoku, on basis of 3 standard , lump .

Indication of optimum which is shown these sheet have remained which extent satisfactorily, is acquired at quantity of measure which 14 hours remains in alkalinity copper plating bath without coming up from copper substrate .

adhesiveness is measured by fact that measure under pad on IPC -B25 pattern is done counting .

Result of optimum , is shown at quantity of maximum of measure which remains on sheet after testing.

【0045】

Was measured with specific site which is shown with section of 4 of IPC pattern of periphery of edge of image which halo or dampen Shoku, was developed.

halo displays nonadhesion property inside section of these, brings the insufficient electrical performance of sheet as result.

It measures these section each in regard to halo diameter and averages.

In reason of spacing between section of these 4, dampen Shoku of 15 mm was worst record.



【0046】

そのパネルの非画像形成区域内の斑点に関して、これらの板の目視検査も行った。

1"×1"のテンプレートをその塗膜上の5つの任意の位置に置き、斑点の数が平均された。

斑点は、その被覆の化学的耐久性の欠如を示す。

結果が次の表に示され、この表では付着性が1直線インチ当たりのポンド表示で示される。

【0047】

【表 3】

表 I

実施例No.	付着性	ハロー	斑 点
1	7	15.0	0.8
2	0	15.0	0.3
3	2	11.0	0.3
4	2	13.8	1.8
5	21	1.5	2.0
6	21	3.3	1.0
7	21	1.8	4.5
8	21	1.9	3.8
9	21	4.3	3.0

これらの結果は、実施例 5~9 中のメラミン樹脂の存在が、アルカリ性銅めっき浴中に14時間残存する拵目の数に大きく寄与し、現像された区域の周囲のハローの大きさを著しく減少させるということを示している。

しかし、メラミン樹脂と組み合わされて使用されるポリ(ビニルフェノール)樹脂は、斑点の頻度を減少させない。

ノボラック樹脂がスポット発生を減少させるのに

【0046】

In regard to lump inside non- image formation section of panel , it did also visual inspection of these sheet .

template of 1 ' X 1 ' was put in desired position of 5 on coating , the quantity of lump was averaged.

lump shows lack of chemical durability of sheath .

Result is shown in following chart, in this chart adhesiveness is shown in pound indication per 1 linear inch .

【0047】

[Table 3]

Fact that has been shown size of halo of periphery of section where as for these results, existence of melamine resin in the Working Example 5~9, contributed to quantity of measure which 14 hours remains in alkalinity copper plating bath largely, was developed is decreased considerably.

But, being combined with melamine resin , poly (vinyl phenol ) resin which is used does not decrease frequency of lump .

It is thought that it is effective, with because novolak resin

より有効であると思われる。

【0048】

実施例 10~18

以下の実施例では、ホルムアルデヒドと混合クレゾールの縮合によって生成したノボラック樹脂を PVP の代わりに用いたことを除いて同じ物質を用いた。

【0049】

【表 4】

実施例No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
--------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

成分

ノボラック	50	40	40	45	50	50	45	40	40
エポキシ	50	60	60	55	35	35	40	45	45
メラミン	0	0	0	0	15	15	15	15	15
P I	4	8	4	8	4	8	6	8	8
溶媒	C o	S	S	C o	S	C o	C o	C o	S

調製と処理と評価は全て実施例 1 の手順に従って行った。

その結果が次の表に示されている。

【0050】

【表 5】

decreases spot occurrence.

【0048】

Working Example 10~18

With Working Example below, same substance was used excluding fact that novolak resin which is formed with condensation of formaldehyde and mixed cresol is used in place of PVP .

【0049】

[Table 4]

実施例No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
--------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

成分

ノボラック	50	40	40	45	50	50	45	40	40
エポキシ	50	60	60	55	35	35	40	45	45
メラミン	0	0	0	0	15	15	15	15	15
P I	4	8	4	8	4	8	6	8	8
溶媒	C o	S	S	C o	S	C o	C o	C o	S

It manufactured and it treated and evaluation following to protocol of the all Working Example 1.

Result is shown in following chart.

【0050】

[Table 5]

表 II

実施例No.	付着性	ハロー	斑 点
10	21	15.0	0.8
11	2	15.0	0.3
12	1	15.0	0.5
13	10	15.0	0.0
14	21	2.0	0.0
15	21	1.5	0.0
16	21	1.0	0.0
17	21	1.5	0.0
18	21	1.1	0.0

これらの結果は、配合物 14~18 中のメラミン樹脂の存在が付着性を改善し、いずれのハローの直径をも縮小させ、板上の斑点の数を減少させることを示している。

## 【0051】

実施例 19

次の実施例は本発明の最も好ましい具体態様を含む。

## 【0052】

重量部

混合クレゾールノボラック樹脂 45.0

ビスフェノール A /エピクロロヒドリン エポキシ樹脂 30.0

Fact that has been shown as for these results, existence of the melamine resin in combination 14~18 improves adhesiveness, reduces diameter of each halo, decreases quantity of lump on sheet.

## 【0051】

Working Example 19

Following Working Example includes concrete embodiment where this invention is most desirable.

## 【0052】

parts by weight

mixed cresol novolak resin 45.0

bisphenol A /epichlorohydrin epoxy resin 30.0

トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート	4.0																		
triaryl sulfonium hexafluoroantimonate	4.0																		
ヘキサメトキシメチルメラミン	15.0																		
hexamethoxy methyl melamine	15.0																		

充填剤(タルク)										35.0				
filler (talc )										35.0				
染料と増感剤のような添加剤										3.5				
additive like dye and sensitizer										3.5				
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート／ジプロピレングリコールメチ														
propylene glycol methyl ether acetate / [jipuropirengurikoorumechi ]														
ルエーテルアセテートの混合溶媒										100.0				
mixed solvent of jp11 ether acetate										100.0				

本発明の特定の態様が上記の実施例で説明されてきたが、様々な変更が行われることが可能であるが故に、本発明が上記実施例だけに限定されないということが理解されるだろう。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

バインダー成分のための非光活性硬化剤を使用して得られるであろう結果に比較する形で、本発明による全ポリマー成分のための光活性硬化剤を使用して得られる結果とプロセスを概略的に示す説明図である。

#### Drawings

##### 【図1】

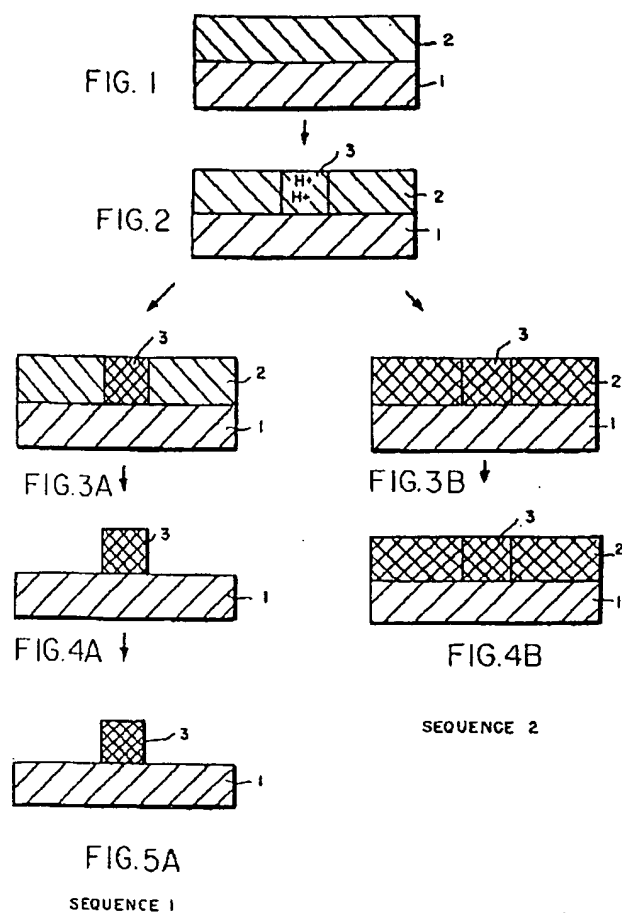
Specific embodiment of this invention was explained with above-mentioned Working Example , but because it is possible, for various modification to be done, fact that probably will be understands this invention is not limited injust above-mentioned Working Example .

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

##### [Figure 1]

Using non- photoactive curing agent for binder component , in form which it compares to result which is acquired, using photoactive conversion curing agent for the total polymer component with this invention , it is a explanatory diagram which shows result and process which are acquired in conceptual .

##### [Figure 1]



## 【手続補正書】【提出日】

平成 4 年 12 月 14 日

1992 December 14 日

## 【手続補正 1】【補正対象書類名】

図面

drawing

## 【補正対象項目名】

全図

全図

## 【補正方法】

変更

変更

## 【補正内容】

【図 1】

[Figure 1]

